



双金属有机骨架Cu_{1/6}-MOF-5的制备及其低温CO-SCR脱硝性能

何汉兵^{1,2,3,4}, 张超¹, 王于思¹, 张丽¹, 曾婧¹

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 武汉科技大学 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 武汉 430081;
3. 安徽工业大学 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 马鞍山 243002;
4. 长沙瑞熙环保设备制造有限公司, 长沙 410201)

摘要: 低温催化剂是CO选择性催化还原(CO-SCR)的关键。本文通过一步溶剂热法成功合成Cu_{1/6}-MOF-5催化剂, 利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)、X射线光电子能谱(XPS)对催化剂的结构进行表征。结果表明: 掺杂的Cu元素具有Cu⁺、Cu²⁺两种价态, 且部分取代了MOF-5中的Zn位形成双金属有机骨架Cu_{1/6}-MOF-5。同时, Cu的掺杂增加了氧空位的浓度, 从而使得催化剂拥有更高的催化活性, Cu_{1/6}-MOF-5的脱硝率在160℃时达到89%, 在200℃时达到95%, 分别比相应温度下MOF-5的脱硝率高57%和25%; 即使在含硫环境中, 其在200℃时的脱硝率仍大于87%。

关键词: MOF-5; Cu掺杂; CO-SCR; 脱硝机理

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3365-10

中图分类号: TB34

文献标志码: A

引文格式: 何汉兵, 张超, 王于思, 等. 双金属有机骨架Cu_{1/6}-MOF-5的制备及其低温CO-SCR脱硝性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3365–3374. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42457

HE Han-bing, ZHANG Chao, WANG Yu-si, et al. Preparation and low-temperature CO-SCR denitration properties of bimetallic organic framework Cu_{1/6}-MOF-5[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3365–3374. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42457

氮氧化物(NO_x)给人们的健康和生态环境会带来严重的危害。NO_x主要以两种形式存在: NO和NO₂。其中, NO占大气中NO_x总量的90%以上^[1]。去除NO_x的主流途径是选择性催化还原技术(SCR), 而其核心是催化剂和还原剂的选择。目前应用较广泛的是NH₃-SCR体系, 即NH₃作为脱硝还原剂, 将NO_x还原为N₂^[2]。然而, 该体系的低温催化活性较差, 且存在氨溢出和设备易被腐蚀等问题, 限制了其进一步的应用。CO是一种典型的还原剂, 符

合SCR脱硝技术对还原剂的要求, 同时, CO-SCR可以利用烟气中存在的CO作为还原剂, 从而降低成本和能耗^[3]。因此, CO-SCR脱硝技术极具应用前景。该项技术应用的关键在于选择具有良好低温催化性能的催化剂。

金属有机骨架(MOFs)是以金属离子或金属离子簇作为中心, 有机配体如含氮配体等作为桥连, 利用配体与金属离子间进行配位反应, 生成结晶的多孔固体。MOFs的配位键强度决定其结构稳定

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4685); 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室开放基金课题资助项目(HB201908); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室开放基金课题资助项目(JKF20-02)

收稿日期: 2021-09-30; **修订日期:** 2021-11-22

通信作者: 曾婧, 副教授, 博士; 电话: 15116335400; E-mail: zengjing@csu.edu.cn

性,而配位方向负责创造晶格中的空间和空隙^[4]。目前,由于有机配体和金属离子的多样性,MOFs拥有较高的结构可调性、比表面积和热稳定性而被广泛应用于脱硝领域。JIANG等^[5]以MOF-74为载体负载金属Co和Mn,使得该催化剂具有良好的热稳定性和抗SO₂中毒性能。WANG等^[6]通过水热合成法成功合成了铁基金属有机骨架MIL-100(Fe),并在其上负载氧化铈,改善了该催化剂的催化性能和抗硫性。MOF-5是一种典型的由无机基团[ZnO₄]⁶⁺和有机基团[O₂C-C₆H₄-CO₂]²⁺以立方体形式连接而形成的三维立体刚性骨架,具有三维正交孔道结构^[7]。其具有孔容较大、配位能力强、比表面积高、孔道结构规则等特点,因此在气体吸附^[8]、气体分离^[9]、选择性催化^[10]、载药^[11]等新材料开发领域中显示了广阔的应用前景。研究发现^[12-13],MOF-5拥有丰富的路易斯酸性位点、较高的比表面积和孔隙率,这些特性在CO-SCR中起着至关重要的作用。因此,MOF-5材料是CO-SCR催化剂的潜在候选者,但目前MOF-5作为催化剂应用于CO-SCR脱硝领域的相关研究鲜见报道。

与单一金属有机骨架材料相比,双金属有机骨架可进行协同催化而具有更好的催化性能^[14]。因此,目前对MOFs负载金属元素进行改性成为研究热点,期望能够弥补单一MOFs的缺陷。STUBBS等^[15]用Mn²⁺部分取代MOF-5中的Zn²⁺制备催化剂进行选择性催化烯烃环氧化,反应具有大于99%的选择性。XIANG等^[16]通过等效负载法负载Fe²⁺制备Fe/MOF-5催化剂,用于催化苯酚与过氧化氢的羟基化反应,邻苯二酚的选择性可达98.6%。ZHAO等^[17]将镍纳米粒子成功沉积在MOF-5上以制备Ni@MOF-5催化剂,其对C=C键的氢化反应表现出优异的催化活性。此外,研究表明将金属Cu负载于分子筛^[18]、TiO₂、碳纳米管^[19]等材料制备成的负载型催化剂具有较好的催化性能。如CHEN等^[20]采用湿法浸渍法制备了铜掺杂改性的Cu_{0.1}-V-W/Ti催化剂用于脱除苯和甲苯。Cu的负载使得催化剂表面形成电子空穴和不饱和化学键,显著增加了表面吸附氧的数量,从而提高了催化剂的催化活性。ZHAO等^[21]采用浸渍法制备用于NH₃-SCR体系的Cu-V₂O₅/TiO₂催化剂,负载Cu使得催化剂具有更

活跃的表面氧物种和更强的表面酸性位点,表现出较高的N₂选择性和耐久性。

因此,本文采用金属Cu对MOF-5进行掺杂,制备双金属有机骨架Cu_{1/6}-MOF-5作为催化剂应用于烟气催化领域,研究其脱硝性能。采用多种物理化学手段对其进行表征,考察Cu的掺杂量对MOF-5晶体结构和形貌的影响,同时讨论双金属有机骨架Cu_{1/6}-MOF-5中Zn、Cu存在形态与CO-SCR反应催化活性之间的关系。

1 实验

1.1 催化剂的制备

采用一步溶剂热法制备Cu_{1/6}-MOF-5催化剂。具体地,将4 mmol六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、0.667 mmol三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)和3 mmol对苯二甲酸(H₂DBC)溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。待其完全溶解后转移至带有四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱在150℃下反应7 h。所得悬浊液经离心、烘干并研磨后,得到产品Cu_{1/6}-MOF-5(1/6表示掺杂金属Cu与MOF-5中心离子金属Zn的摩尔比)。制备过程中,不添加三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)即可得到MOF-5对照组。

1.2 催化剂物化性能表征仪器

采用Rigaku-TTR III X射线衍射仪(XRD)对催化剂的物相结构进行检测,扫描范围2θ为5°~50°。采用蔡司Sigma 300扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的微观形貌和表面元素分布。采用Nicolet iS5傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和LabRAM-HR拉曼光谱仪(Raman)分析催化剂分子结构。采用EscaLabXi+X射线光电子能谱(XPS)测定催化剂表面的电子结构和表面组成的化学成分。

1.3 催化剂脱硝性能表征

脱硝性能检测装置如图1所示。该装置包括三个部分:配气系统、催化系统和检测系统。配气系统由配气仪和充有CO和NO标准气体的钢瓶组成,催化系统由固定气体反应器和管式电阻炉组成,检

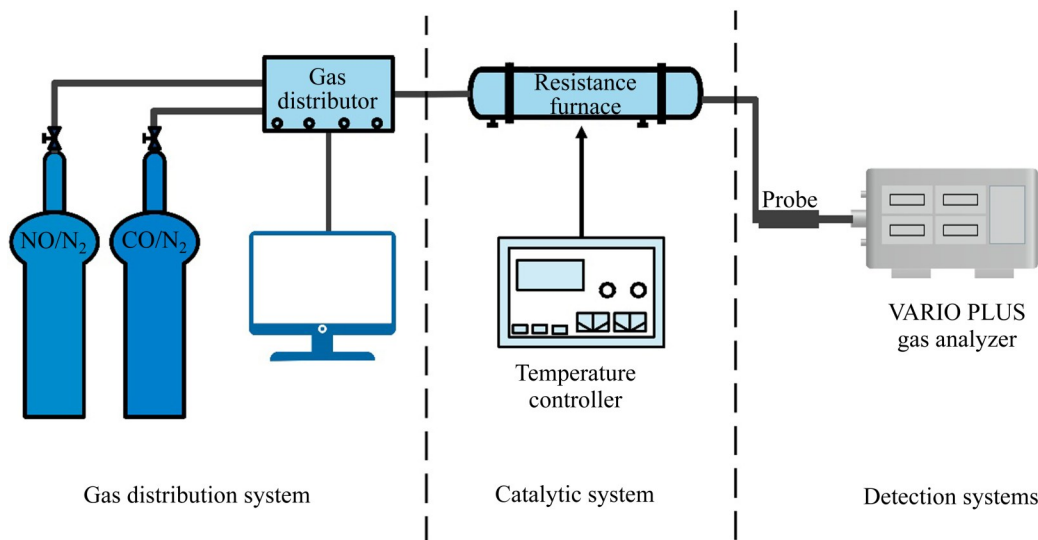


图 1 催化剂脱硝性能检测系统

Fig. 1 Detecting system of catalytic denitrification performance

测系统为 VARIO PLUS 增强型烟气分析仪。

将适量催化剂用耐高温石英丝固定在石英玻璃管中间, 再将石英玻璃管放于程序式控温管式炉内。将反应气体引入催化系统, 同时, 将管式炉的温度升高到预定的反应温度(100、140、180、220 和 240 $^{\circ}\text{C}$)进行脱硝测试。保持各反应温度 1 h, 待反应稳定后, 采用烟气分析仪检测并记录管道出入口处的 NO_x 浓度。脱硝率计算公式如下:

$$X_{\text{NO}} = \{(c_{\text{in}} - c_{\text{out}}) / c_{\text{in}}\} \times 100\% \quad (1)$$

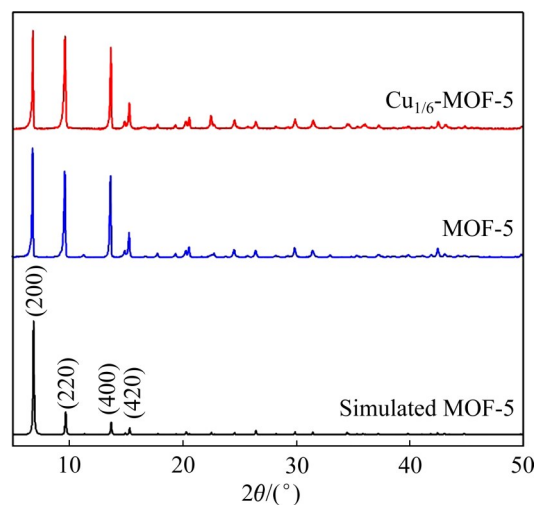
式中: c_{in} 表示石英玻璃管入口的 NO 浓度; c_{out} 表示石英玻璃管出口 NO 和 NO_2 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征与分析

2.1.1 X射线衍射结果分析

MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可知, 两个样品在 2θ 为 6.8° 、 9.6° 、 13.7° 和 15.1° 处的衍射峰均对应于 MOF-5 的 (200)、(220)、(400) 和 (420) 晶面, 证明成功合成 MOF-5^[22]。与 MOF-5 相比, $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 主峰位置未发生偏移, 说明 Cu 的负载不会影响 MOF-5 的晶体结构; 并且, (200) 和 (400) 晶面的峰值强度升高, 表明 Cu 的负载会增强 (200) 和 (400) 晶面的表达。此外, 未观察到与 Cu 物种相关的峰, 据相关文献研究推断,

图 2 MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 XRD 谱Fig. 2 XRD patterns of MOF-5 and $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5

Cu 物种以无定形状态存在, 或以颗粒较小的氧化物分散在样品中, 小于 XRD 谱的极限检测值^[23]。

2.1.2 SEM 结果分析

图 3 所示为 MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 SEM 像。由图 3 可知, MOF-5 具有规则的立方体形貌, 粒径约为 $30\ \mu\text{m}$ 。晶体分散均匀, 无明显团聚。掺杂 Cu 后, 材料仍保持原有立方体形貌。 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的粒径为 $20\sim 25\ \mu\text{m}$, 表明 Cu 的掺杂可能会减小晶体尺寸。

$\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 SEM 像和 EDAX 谱如图 4 所示。由图 4 可以看出, $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 中检测到的主要元

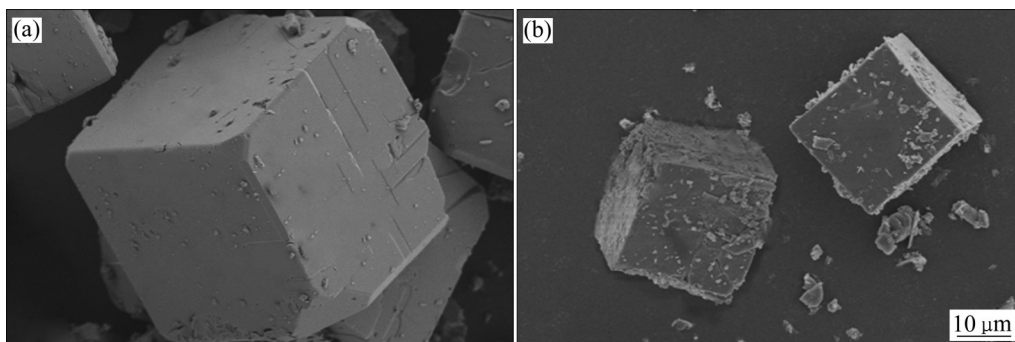


图3 MOF-5 和 Cu_{1/6}-MOF-5 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of pure MOF-5(a) and Cu_{1/6}-MOF-5(b)

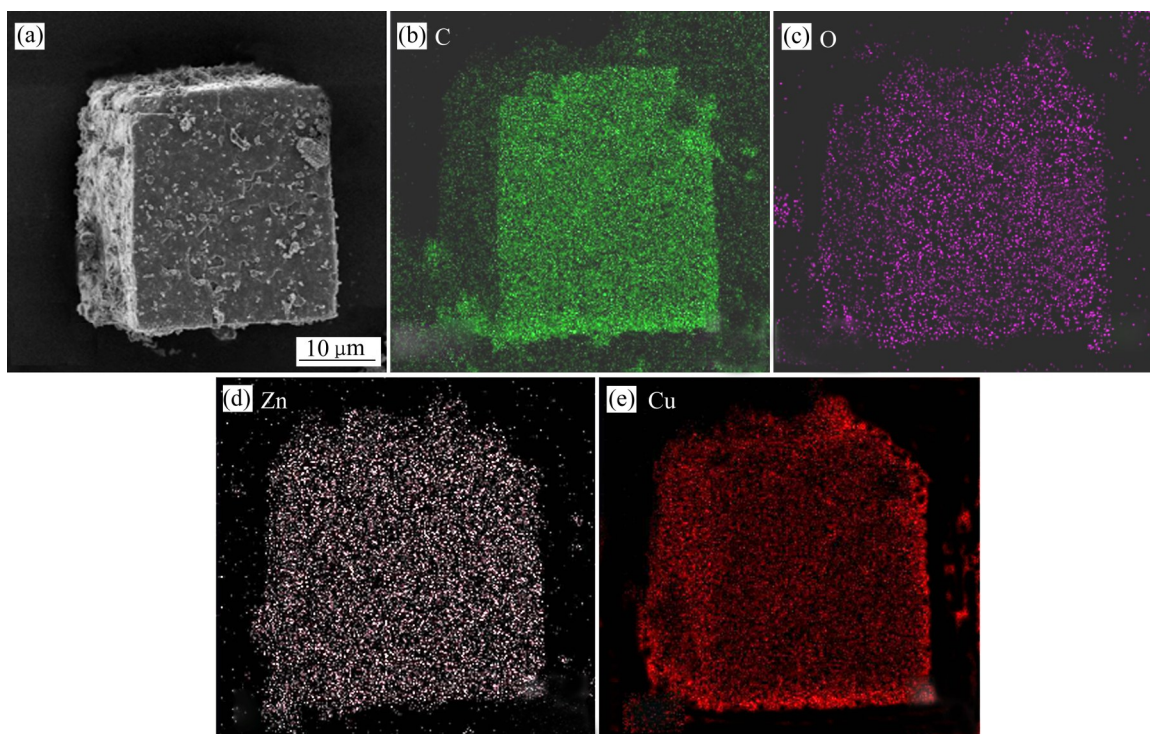


图4 Cu_{1/6}-MOF-5 的 SEM 像及相应的元素面扫描分布

Fig. 4 SEM image and corresponding element mapping distribution of Cu_{1/6}-MOF-5: (a) SEM image; (b) C; (c) O; (d) Zn; (e) Cu

素为 C、O、Zn 和 Cu，意味着 Cu 的负载不会引入其他杂质元素，且各元素分布均匀。

2.1.3 FTIR 和拉曼光谱结果分析

FTIR 用于检测 MOF-5 和 Cu_{1/6}-MOF-5 在 400~4000 cm⁻¹ 范围内的结构和有机官能团，表征结果如图 5(a)所示。对苯二甲酸酯类化合物的指纹区范围是 600~1200 cm⁻¹。其中，750 和 820 cm⁻¹ 处的峰是由于 C—H 键的弯曲振动^[24]。而 1394 和 1590 cm⁻¹ 处的强峰是对苯二甲酸(H₂BDC)中羧基的对称和不对称伸缩振动^[25]，1506 和 3300 cm⁻¹ 处的峰分别归因于 C=C 键的伸缩振动和样品中的结晶

水^[26]。523 cm⁻¹ 处的峰对应四面体配位 Zn₄O 簇中 Zn—O 的拉伸振动。此外，与 MOF-5 的 FTIR 光谱相比，Cu_{1/6}-MOF-5 中 536 cm⁻¹ 处的峰强度和面积减小，表明负载的 Cu 可能部分取代 Zn—O 中的 Zn 位形成双金属有机骨架^[27]。

图 5(b)所示为 MOF-5 和 Cu_{1/6}-MOF-5 的拉曼光谱。由图 5(b)可知观察到五个拉曼谱带，其中 633、861 和 1140 cm⁻¹ 谱带分别对应于有机苯环的平面内弯曲振动、羧基团 O—C=O 的弯曲振动和有机苯环弯曲振动，1435 cm⁻¹ 谱带对应于羧基团 C=O 的伸缩和有机苯环与羧基团间的 C—C 伸缩相

应的振动模式, 1613 cm^{-1} 谱带对应于苯环 C—H 的面外振动^[28-29]。各拉曼谱带的振动模式都与 1,4- H_2BDC 的特性有关, 表明 MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的拉曼光谱以其有机接头为主。并且与 MOF-5 的拉曼光谱相比, $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 各处的谱带强度降低, 表明 Cu 的负载破坏了部分羧酸根基团, 但对 MOF-5 的基本晶体结构影响较小。

MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的晶格点阵分别如图 5(c)和图 5(d)所示。通过红外光谱图分析, 辅助验证了 MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的合成, 同时表明 MOF-5 可作为稳定的催化剂载体。

2.1.4 XPS 结果分析

MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 XPS 结果如图 6 所示。图 6(a)所示为 MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 Zn 2p 谱图。由图 6(a)可知, MOF-5 在 1045.6 eV 和 1022.5 eV 的两个峰分别对应 Zn $2\text{p}_{1/2}$ 峰和 Zn $2\text{p}_{3/2}$ 峰^[30]。与 MOF-5 相比, $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 Zn 2p 轨道移至更高

的结合能位置, 这与负载的 Cu 和 MOF-5 的中心金属 Zn 之间的相互作用有关。图 6(b)所示为 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 Cu 2p 谱图。 954.7 eV 处的峰对应 Cu $2\text{p}_{1/2}$ 峰, 归属于 Cu^{2+} ; 936.4 eV 和 934.2 eV 的峰对应 Cu $2\text{p}_{3/2}$ 峰, 归属于 Cu^{2+} 和 Cu^{+} , 说明催化剂中负载的 Cu 主要以 Cu^{+} 和 Cu^{2+} 的形式存在^[31-32]。 939.4 eV 、 944.3 eV 和 962.9 eV 的峰均是 Cu 2p 轨道的卫星峰^[33]。

图 6(c)所示为 MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的 O 1s 光谱。由图 6(c)可知, $530.9\sim 531.9\text{ eV}$ 的峰属于吸附氧(O_{vac}), 而表面晶格氧(O_{lat})的峰在 $529.5\sim 530.5\text{ eV}$ ^[30]。据相关研究表明 O_{vac} 能够提高催化剂的催化性能^[34]。因此, O_{vac} 和 O_{lat} 的相对含量可作为催化剂脱硝性能的参考指标, 计算结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 中 O_{vac} 和 O_{lat} 的比例高于 MOF-5。这是因为 Cu 的负载使得催化剂表面的电子不平衡, 形成氧空穴和不饱和化学键, 从而增

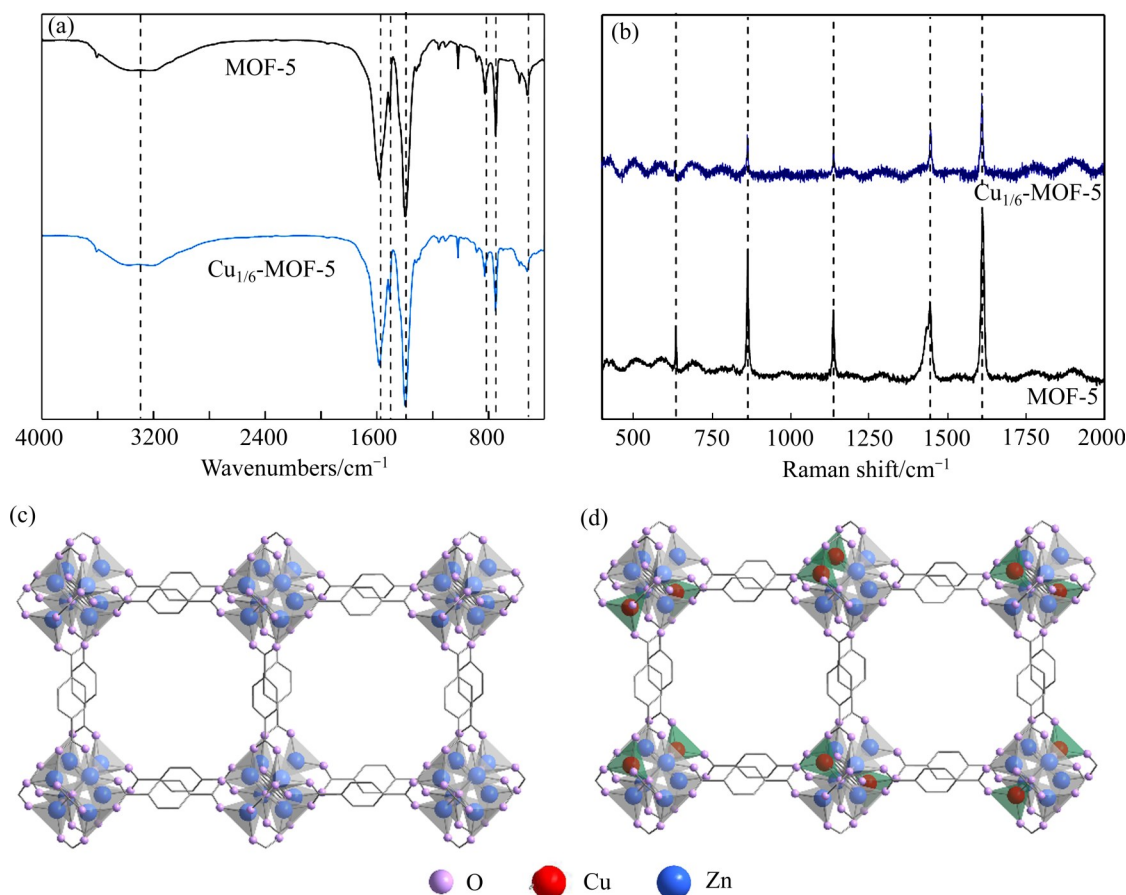


图 5 MOF-5 和 $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5 的材料特性

Fig. 5 Material characterizations of MOF-5 and $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5: (a) FTIR spectra; (b) Raman spectra; (c) Part structure of MOF-5; (d) Part structure of $\text{Cu}_{1/6}$ -MOF-5

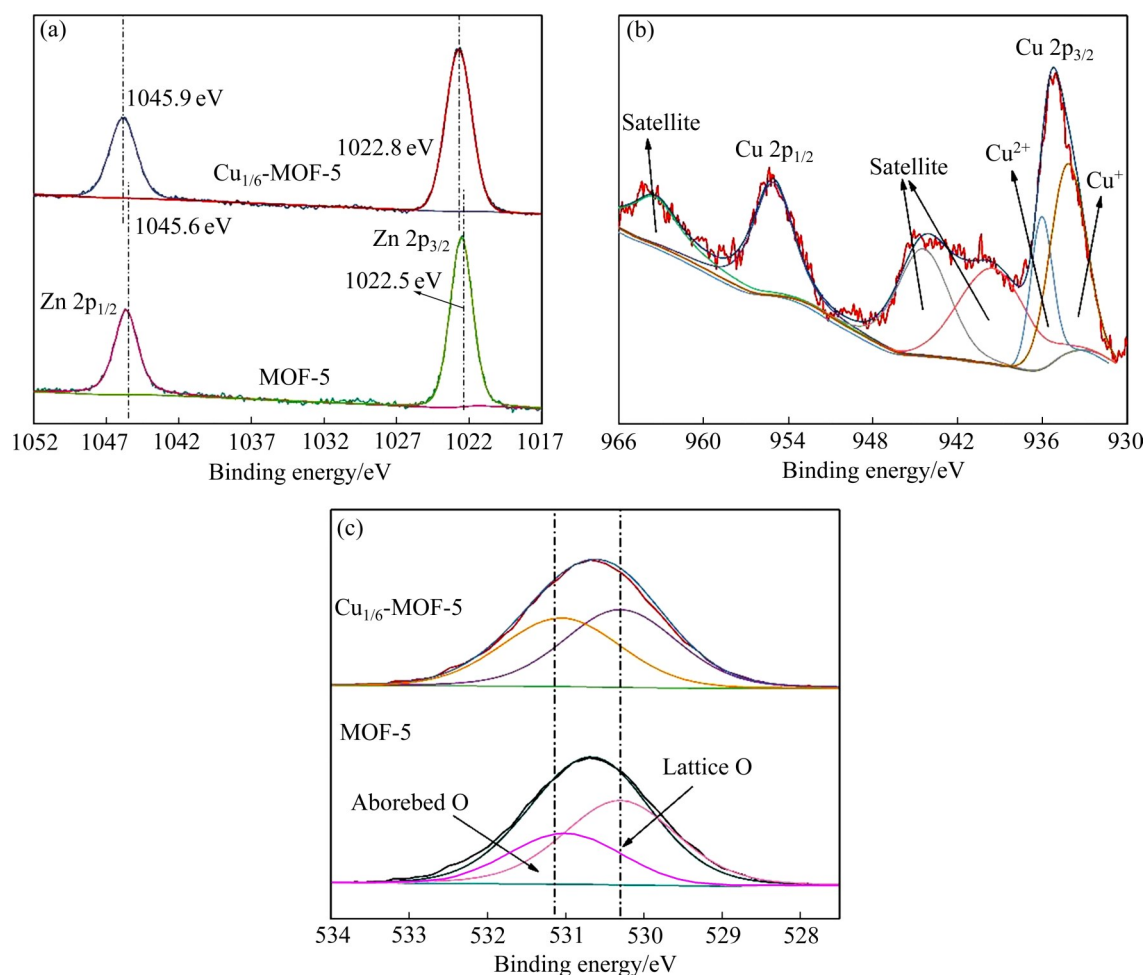


图6 MOF-5和Cu_{1/6}-MOF-5的XPS光谱图

Fig. 6 XPS spectra of MOF-5 and Cu_{1/6}-MOF-5: (a) Zn 2p; (b) Cu 2p; (c) O 1s

表1 MOF-5和Cu_{1/6}-MOF-5的组成分析

Table 1 Composition analysis of MOF-5 and Cu_{1/6}-MOF-5

Sample	w(Zn ²⁺)/ %	w(Cu)/ %	w(Cu ⁺)/ %	w(Cu ²⁺)/ %	Theoretical doping ratio, w(Cu)/w(Zn)	Actual doping ratio, w((Zn)/Ni)	w(O _{vac})/ %	w(O _{lat})/ %	$\frac{w(O_{vac})}{w(O_{lat})}$ %
MOF-5	100	—	—	—	—	—	32.3	67.7	47.8
Cu _{1/6} -MOF-5	83.2	14.3	72.1	27.9	1/6	1/5.8	46.9	53.1	88.7

加O_{vac}的浓度。

Zn²⁺和Cu⁺和Cu²⁺含量的计算结果列于表1。Cu元素的实际掺杂比例接近理论掺杂比,表明使用一步溶剂热法向MOF-5负载Cu元素可实现对催化元素组成的有效控制。

2.2 催化剂CO-SCR活性测试及分析

MOF-5和Cu_{1/6}-MOF-5在100~240℃时的脱硝率曲线如图7(a)所示。由图7(a)可知,Cu_{1/6}-MOF-5

的脱硝率高于纯MOF-5的,这与其丰富的路易斯位点和高浓度的吸附氧有关。具体而言,Cu_{1/6}-MOF-5的脱硝率在160℃时达到89%,在200℃时达到95%,分别比相同温度下MOF-5的高57%和25%。Cu_{1/6}-MOF-5具有优异的低温催化活性和较宽的应用温度窗口,表明Cu掺杂可以提高MOF-5的催化活性。

SO₂存在下催化剂的脱硝率是评价催化剂脱硝性能的重要指标。图7(b)所示为SO₂存在下Cu_{1/6}-

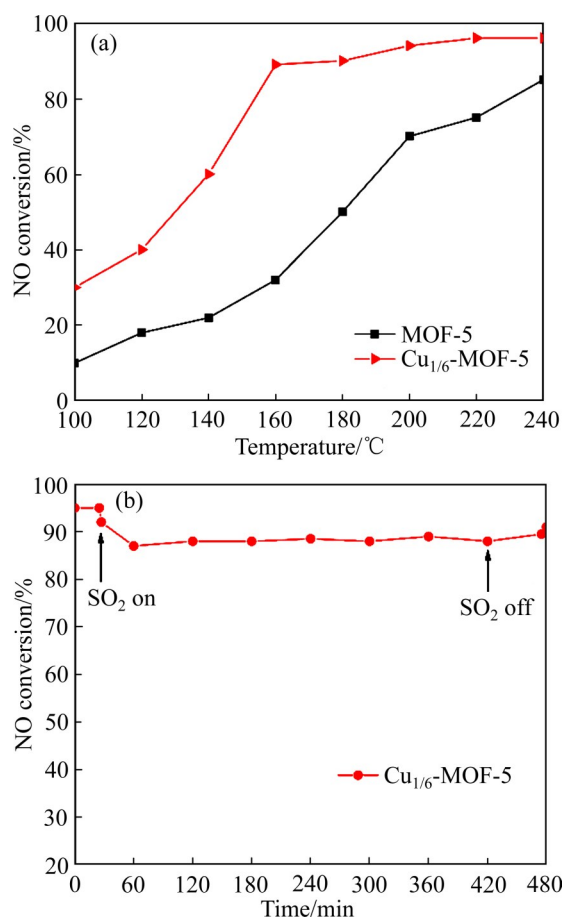


图7 MOF-5 和 Cu_{1/6}-MOF-5 的脱硝率曲线

Fig. 7 Denitrification rate curves of MOF-5 and Cu_{1/6}-MOF-5: (a) Without SO₂; (b) With SO₂

MOF-5 在 200 °C 时的脱硝率曲线。由图 7(b) 可知, 在 SO₂ 存在下, Cu_{1/6}-MOF-5 仍然能够保持脱硝率仅为 87% 左右。移除 SO₂ 后, Cu_{1/6}-MOF-5 的脱硝率逐渐恢复至 91%。

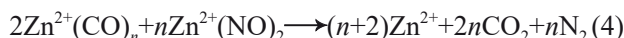
2.3 催化脱硝过程探讨

锌基金属有机骨架 MOF-5 具有良好的热稳定性和较大的比表面积有利于催化反应中反应物的吸附。而且锌基金属有机骨架在高温下经活化, 其二级结构单元上的配体小分子被脱除, 可在骨架结构上形成可作为路易斯酸性位点的 Zn 配位不饱和位点, 提供较多的反应活性位点, 在脱硝反应中有利于对反应物 CO、NO 的吸附, 有利于催化反应进行。

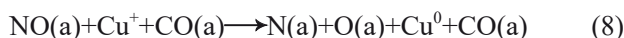
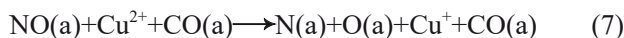
对于 Cu_{1/6}-MOF-5, 其催化反应的化学过程可

能如下:

暴露的 Zn²⁺ 作为催化还原的活性位点, 吸附 NO 和 CO, 形成具有活性的 Zn²⁺(NO)₂ 和 Co²⁺(CO)_n 物种, 进而促进 CO 和 NO 转化为 CO₂ 和 N₂:



掺杂至 MOF-5 的 Cu 以 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 形式存在, NO 和 CO 分子被其吸附形成活性 NO(a) 和 CO(a) (a 指活性状态) 物种。然后 NO(a) 被分解为 N(a) 和 O(a) 物种, 同时 Cu²⁺、Cu⁺ 被 CO 还原为 Cu⁺ 和 Cu⁰, CO(a) 被活性 O(a) 物种氧化生成 CO₂, N(a) 结合生成 N₂。Cu⁺ 和 Cu⁰ 与活性氧物种反应重新转化为高价态 Cu²⁺, 使反应循环进行:



Cu_{1/6}-MOF-5 中掺杂的 Cu 部分取代 Zn—O 键中的 Zn 位形成双金属有机骨架, 以 Cu⁺、Cu²⁺ 物种作为活性位点存在于催化剂中, 与原有活性位点 Zn 形成协同催化反应。同时, Cu 与 Zn 相互作用产生表面协同氧空位, 使得 Cu 在 +1 和 +2 价态之间进行转移共存, 形成氧化还原可逆循环 (Cu⁺ ⇌ Cu²⁺), 促进电子在各种活性组分之间的转移和交换, 从而提高催化剂活性。

3 结论

1) Cu 元素成功掺杂到 MOF-5 中且分布均匀, Cu_{1/6}-MOF-5 仍保留基本晶形和立方体形貌, 颗粒尺寸为 20~25 μm。

2) 掺杂到 MOF-5 中的 Cu 元素以 Cu⁺、Cu²⁺ 形式存在, 部分取代 MOF-5 的 Zn 位形成双金属有机骨架, 增加了吸附 O 的浓度, 极大提高了 MOF-5 的脱硝率。

3) Cu_{1/6}-MOF-5 的脱硝率在 160 °C 时达到 89%,

在 200 °C 时达到 95%，分别比相同温度下 MOF-5 的高 57% 和 25%。这些结果提供了创新式的材料设计合成方法，并证明了 MOFs 材料在低温脱硝催化剂中的潜在应用价值。

REFERENCES

- [1] 付国友, 何汉兵, 张 丽, 等. Fe-Mn/ETS-10 催化剂制备及其 CO-SCR 的脱硝性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(11): 2616–2626.
- FU Guo-you, HE Han-bing, ZHANG Li, et al. Low-temperature catalytic performance of cobalt iron bimetallic organic framework and its carbonized products for NO-CO[J]. Chinese Journal of nonferrous metals, 2020, 30(11): 2616–2626.
- [2] SVIRIDOVA T V, SADOVSKAYA L Y, KONSTANTINOVA E A, et al. Photoaccumulating TiO₂-MoO₃, TiO₂-V₂O₅, and TiO₂-WO₃ Heterostructures for Self-Sterilizing Systems with the Prolonged Bactericidal Activity[J]. Catalysis Letters, 2019, 149(5): 1147–1153.
- [3] 李 韧, 何汉兵, 张 丽, 等. 低温 CO-SCR 催化剂 UiO-66 制备及其脱硝性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 968–976.
- LI Ren, HE Han-bing, ZHANG Li, et al. Preparation and low-temperature CO-SCR denitration properties of UiO-66 catalyst[J]. Chinese Journal of nonferrous metals, 2021, 31(4): 968–976.
- [4] HE H, LI R, YANG Z, et al. Preparation of MOFs and MOFs derived materials and their catalytic application in air pollution: A review[J]. Catalysis Today, 2021, 375: 10–29.
- [5] JIANG H, NIU Y, WANG Q, et al. Single-phase SO₂-resistant to poisoning Co/Mn-MOF-74 catalysts for NH₃-SCR[J]. Catalysis Communications, 2018, 113: 46–50.
- [6] WANG P, ZHAO H, SUN H, et al. Porous metal-organic framework MIL-100(Fe) as an efficient catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. RSC Advances, 2014, 4(90): 48912–48919.
- [7] XING J, SCHWEIGHAUSER L, OKADA S, et al. Atomistic structures and dynamics of prenucleation clusters in MOF-2 and MOF-5 syntheses[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 3608.
- [8] PETIT C, BANDOSZ T J. Enhanced adsorption of ammonia on metal-organic framework/graphite oxide composites: analysis of surface interactions[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(1): 111–118.
- [9] KIM D, KANG M, HA H, et al. Multiple functional groups in metal-organic frameworks and their positional regioisomerism[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 438: 213892.
- [10] YANG H, LIU X, SONG X, et al. In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 3987–3994.
- [11] CHEN G, LUO J, CAI M, et al. Investigation of metal-organic framework-5 (MOF-5) as an antitumor drug oridonin sustained release carrier[J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2019, 24(18): 3369.
- [12] SONG J, ZHANG Z, HU S, et al. MOF-5/n-Bu₄NBr: An efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions[J]. Green chemistry, 2009, 11(7): 1031–1036.
- [13] ZHANG Y, ZHAO L, KANG M, et al. Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H₂O/SO₂ and alkali metal resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131873.
- [14] SHI Y, CHU Q, XIONG W, et al. A new type bimetallic NiMn-MOF-74 as an efficient low-temperatures catalyst for selective catalytic reduction of NO by CO[J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2021, 159: 108232.
- [15] STUBBS A W, BRAGLIA L, BORFECCHIA E, et al. Selective catalytic olefin epoxidation with mnii-exchanged MOF-5[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(1): 596–601.
- [16] XIANG B, FU L, LI Y, et al. Preparation of Fe(II)/MOF-5 catalyst for highly selective catalytic hydroxylation of phenol by equivalent loading at room temperature[J]. Journal of Chemistry, 2019, 2019: 1–10.
- [17] ZHAO H, SONG H, CHOU L. Nickel nanoparticles supported on MOF-5: Synthesis and catalytic hydrogenation properties[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2012, 15: 261–265.
- [18] WANG J, TIAN D, HAN L, et al. In situ synthesized Cu-ZSM-5/cordierite for reduction of NO[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(2): 353–358.
- [19] GONZÁLEZ V J, MARTÍN-ALBERCA C, MONTALVO G, et al. Carbon nanotube-Cu hybrids enhanced catalytic activity in aqueous media[J]. Carbon, 2014, 78: 10–18.
- [20] CHEN Y, LIAO Y, CHEN L, et al. Performance of transition

- metal (Cu, Fe and Co) modified SCR catalysts for simultaneous removal of NO and volatile organic compounds (VOCs) from coal-fired power plant flue gas[J]. Fuel, 2021, 289: 119849.
- [21] ZHAO X, HUANG L, LI H, et al. Highly dispersed $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ modified with transition metals (Cu, Fe, Mn, Co) as efficient catalysts for the selective reduction of NO with NH_3 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(11): 1886–1899.
- [22] MA M, ZACHER D, ZHANG X, et al. A Method for the preparation of highly porous, nanosized crystals of isorecticular metal-organic frameworks[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(1): 185–189.
- [23] CÁNEPA A L, ELÍAS V R, VASCHETTI V M, et al. Selective oxidation of benzyl alcohol through eco-friendly processes using mesoporous V-MCM-41, Fe-MCM-41 and Co-MCM-41 materials[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 545: 72–78.
- [24] SUN X, WU T, YAN Z, et al. Novel MOF-5 derived porous carbons as excellent adsorption materials for n-hexane[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 271: 354–360.
- [25] WU Z, WANG M, ZHOU L, et al. Framework-solvent interactional mechanism and effect of NMP/DMF on solvothermal synthesis of $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 3722–3731.
- [26] FENG Y, JIANG H, CHEN M, et al. Construction of an interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure[J]. Powder Technology, 2013, 249: 38–42.
- [27] WANG Y, ZHANG L, LI R, et al. MOFs-based coating derived Me-ZIF-67@ CuO_x materials as low-temperature NO-CO catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122757.
- [28] HU Y H, ZHANG L. Amorphization of metal-organic framework MOF-5 at unusually low applied pressure[J]. Physical Review B, 2010, 81(17): 174103.
- [29] FIAZ M, ATHAR M. Facile room-temperature in situ incorporation of transition-metal selenide (TMSe) nanoparticles into MOF-5 for oxygen evolution reaction[J]. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2020, 72(6): 2219–2225.
- [30] ZHANG N, LI H, XU Z, et al. Enhanced acetone sensing property of a sacrificial template based on cubic-like MOF-5 doped by Ni nanoparticles[J]. Nanomaterials, 2020, 10(2): 386.
- [31] MIERCZYNSKI P, VASILEV K, MIERCZYNSKA A, et al. Bimetallic Au-Cu, Au-Ni catalysts supported on MWCNTs for oxy-steam reforming of methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 185: 281–294.
- [32] KULKARNI G U, RAO C N R. EXAFS and XPS investigations of Cu/ZnO catalysts and their interaction with CO and methanol[J]. Topics in Catalysis, 2003, 22(3): 183–189.
- [33] ERTL G, HIERL R, KNÖZINGER H, et al. XPS study of copper aluminate catalysts[J]. Applications of Surface Science, 1980, 5(1): 49–64.
- [34] JIN R, LIU Y, WU Z, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn-Ce oxides supported on TiO_2 and Al_2O_3 : A comparative study[J]. Chemosphere, 2010, 78(9): 1160–1166.

Preparation and low-temperature CO-SCR denitration properties of bimetallic organic framework Cu_{1/6}-MOF-5

HE Han-bing^{1,2,3,4}, ZHANG Chao¹, WANG Yu-si¹, ZHANG Li¹, ZENG Jing¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. National Key Laboratory of Environmental Protection Mining and Metallurgy Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

3. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China;

4. Changsha Ruixi Environmental Protection Equipment Manufacturing Co., Ltd., Changsha 410201, China)

Abstract: Low-temperature catalyst is the key to CO-selective catalytic reduction (CO-SCR). Cu_{1/6}-MOF-5 catalyst was successfully synthesized by one-step solvothermal method. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (Raman) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the structure of the catalysts. The results show that the doped Cu exists in +1 and +2 valence states and partially replaces the Zn site in MOF-5 to form the bimetallic organic framework Cu_{1/6}-MOF-5. At the same time, the Cu doping increases the concentration of oxygen vacancies, so that the catalyst has higher catalytic activity. Specifically, the denitrification rate of Cu_{1/6}-mof-5 catalyst increases from 32% to 89% at 160 °C and from 70% to 95 % at 200 °C. Even in the sulfur-containing environment, the NO conversion rate can still reach 87% at 200 °C.

Key words: MOF-5; Cu doping; CO-SCR; denitration mechanism

Foundation item: Project(2020JJ4685) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(HB201908) supported by the Open Fund Project of the National Key Laboratory of Environmental Protection Mining and Metallurgy Resources Utilization and Pollution Control, China; Project(JKF20-02) supported by the Open Fund Project of the Key Laboratory of the Ministry of Education for Metallurgical Emission Reduction and Comprehensive Utilization of Resources, China

Received date: 2021-09-30; **Accepted date:** 2021-11-22

Corresponding author: ZENG Jing; Tel: +86-15116335400; E-mail: zengjing@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)